

## Benzaldehyde-dialkyl acetals

**Patent number:** EP0237769  
**Publication date:** 1987-09-23  
**Inventor:** KAULEN JOHANNES DR; KRANZ DR ECKART  
**Applicant:** BAYER AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C07C49/255; C07C43/315; C07C45/71; C07C41/50;  
C25B3/02; C07D249/08  
- **european:** C07C43/315; C07C45/71; C07C49/255;  
C07D521/00B1E3A; C25B3/02  
**Application number:** EP19870101830 19870210  
**Priority number(s):** DE19863605451 19860220

**Also published as:**

JP62198634 (A)  
EP0237769 (A3)  
DE3605451 (A1)  
EP0237769 (B1)

**Cited documents:**

EP0011712

[Report a data error here](#)**Abstract of EP0237769**

1. Benzaldehyde dialkyl acetals of the formula see diagramm : EP0237769,P8,F1 in which R represents alkyl with 1 to 8 carbon atoms and X represents an oxygen atom or a CH<sub>2</sub> group.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 237 769  
A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87101830.5

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 49/255

(22) Anmeldetag: 10.02.87

C 07 C 43/315, C 07 C 45/71  
C 07 C 41/50, C 25 B 3/02  
C 07 D 249/08

(30) Priorität: 20.02.86 DE 3605451

(71) Anmelder: BAYERAG  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
23.09.87 Patentblatt 87/39

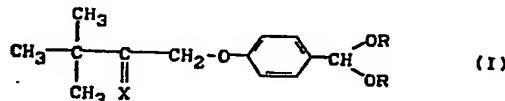
(72) Erfinder: Kaulen, Johannes, Dr.  
Odenthaler Strasse 10  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI NL

(72) Erfinder: Kranz, Dr. Eckart  
Am Acker 9  
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(54) Benzaldehyd-dialkylacetale.

(57) Neue Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel



in welcher  
R für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und  
X für ein Sauerstoffatom oder eine CH<sub>2</sub>-Gruppe steht,  
ein Verfahren zur Herstellung der neuen Stoffe und deren  
Verwendung als Zwischenprodukte zur Synthese von Ver-  
bindungen mit fungizider Wirksamkeit.

EP 0 237 769 A2

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung Dü/by-c  
Ia/ZP

10

## Benzaldehyd-dialkylacetale

15

Die Erfindung betrifft neue Benzaldehyd-dialkylacetale, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Zwischenprodukte zur Synthese von Verbindungen mit fungizider Wirksamkeit.

20

Es ist bereits bekannt geworden, daß man bestimmte in 4-Stellung substituierte Benzaldehyd-dialkylacetale herstellen kann, indem man entsprechende in 4-Stellung substituierte Methyl-benzoole elektrochemisch oxidiert

25

(vgl. DE-OS 2 851 732, DE-OS 2 912 058, DE-OS 2 848 397, EP-OS 0 012 240, EP-OS 0 011 712, EP-OS 0 025 883 und US-PS 4 354 904). So sind zum Beispiel auf diese Weise Benzaldehyd-dialkylacetale zugänglich, die in para-Stellung zur Acetalgruppe einen Methoxy-, Aceto-, Buty-

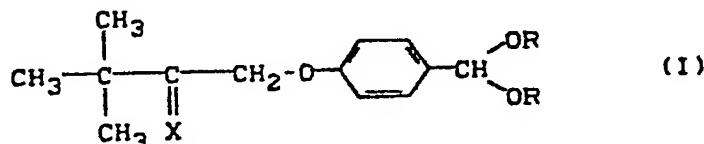
30

struktur der Acetylgruppe einen Methoxy-, tert.-Butyloxy-, Phenoxy-, Benzyloxy- oder Allyloxy-Rest enthalten. Eine entsprechende Synthese von Verbindungen mit reaktiven Substituenten am Phenylring ist jedoch noch nicht beschrieben worden.

35

5 Weiterhin ist bereits bekannt, daß sich fungizid wirksame  
 1-Hydroxyethyl-triazolyl-Derivate herstellen lassen, indem  
 man substituierte Oxirane mit 1,2,4-Triazol umsetzt (vgl.  
 EP-OS 0 110 048). Die dabei als Ausgangsstoffe benötigten  
 Oxirane sind aber nur durch mehrstufige Synthese zugäng-  
 lich.

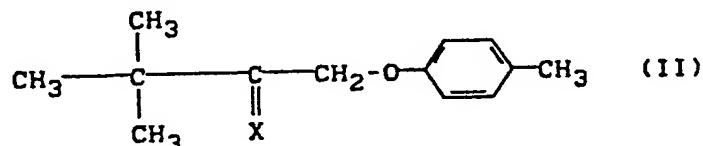
10 15 Es wurden nun neue Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel



in welcher

20 25 R für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und  
 X für ein Sauerstoffatom oder eine CH<sub>2</sub>-Gruppe steht,  
 gefunden.

30 35 Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Benzaldehyd-  
 dialkylacetale der Formel (I) erhält, wenn man substi-  
 tuierte Methylbenzole der Formel



35

Le A 24 313

in welcher

5

X die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Alkohols der Formel

10

ROH

(III)

in welcher

15

R die oben angegebene Bedeutung hat,

15

und in Gegenwart eines Leitsalzes sowie gegebenenfalls in Gegenwart einer schwer oxidierbaren Aminbase und gegebenenfalls in Gegenwart eines zusätzlichen Verdünnungsmittels elektrochemisch oxidiert.

20

Schließlich wurde gefunden, daß sich die neuen Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel (I) sehr gut als Zwischenprodukte zur Synthese von fungizid wirksamen 1-Hydroxyethyl-triazolyl-Derivaten verwenden lassen.

25

Es ist als überraschend zu bezeichnen, daß sich die neuen Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel (I) nach dem erfundungsgemäßen Verfahren in glatter Reaktion herstellen lassen, denn aufgrund des bekannten Standes der Technik

30

war zu erwarten, daß bei der elektrochemischen Oxidation von substituierten Methyl-benzolen der Formel (II) auch Nebenreaktionen am Substituenten in para-Stellung zur Methylgruppe eintreten würden. Im übrigen stellen die

35

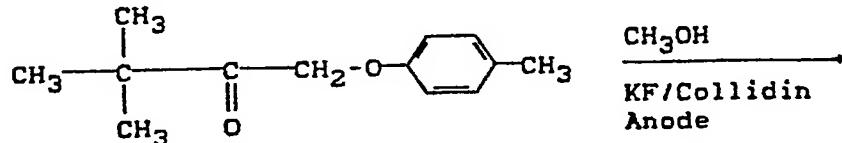
Le A 24 313

erfindungsgemäßen Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel  
 5 (I) wertvolle Zwischenprodukte für eine einfach durch-  
 zuführende Synthese von fungizid wirksamen 1-Hydroxyethyl-  
 triazolyl-Derivaten dar.

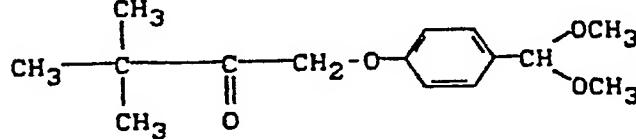
Die erfindungsgemäßen Benzaldehyd-dialkylacetale sind  
 10 durch die Formel (I) allgemein definiert. In dieser Formel  
 steht R vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-  
 propyl, n-Butyl, Isobutyl und Octyl. X steht für ein  
 Sauerstoffatom oder eine CH<sub>2</sub>-Gruppe.  
 15 Ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel  
 (I), in denen R für Methyl oder Ethyl steht und X die oben  
 angegebenen Bedeutungen hat.

Verwendet man tert.-Butyl-(4-methyl-phenoxy)-methyl-keton  
 20 und Methanol als Ausgangsstoffe, Kaliumfluorid als Leit-  
 salz und Collidin als schwer oxidierbare Aminbase, so kann  
 der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das  
 folgende Formelschema veranschaulicht werden.

25



30



35

- 5 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsstoffe benötigten substituierten Methylbenzole sind durch die Formel (II) definiert. In dieser Formel steht X für ein Sauerstoffatom oder eine CH<sub>2</sub>-Gruppe.
- 10 Die substituierten Methylbenzole der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach prinzipiell bekannten Verfahren in einfacher Weise herstellen.
- 15 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkohole sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel hat R vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe für den Rest R als bevorzugt genannt wurden.
- 20 Als Leitsalze können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle in der Elektrochemie üblichen Leitsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Leitsalze, die in den zu elektrolysiерenden Lösungen löslich und unter den Versuchsbedingungen weitgehend stabil sind. Als Beispiele für derartige Leitsalze seien genannt:
- 25 Fluoride, wie Kaliumfluorid, ferner Tetrafluoroborate, wie Tetraethylammoniumtetrafluoroborat, außerdem Perchlorate, wie Tetraethylammonium-perchlorat, weiterhin Sulfate, wie Ethyl-tetraethylammonium-sulfat, darüber hinaus Tosylate,
- 30 wie Tetraethylammonium-tosylat, und auch Alkoholate, wie Natriummethylat.

5 Als schwer oxidierbare Aminbasen, die dem Elektrolyten bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zugesetzt werden können, kommen vorzugsweise Pyridin, Collidin und 2,6-Lutidin in Frage.

10 Zur Verbesserung der Löslichkeit der substituierten Methylbenzole können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzliche Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Betracht kommen dabei Nitrile, wie Acetonitril, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, außerdem Ether, wie 15 Dimethoxyethan, und weiterhin Ketone, wie Aceton.

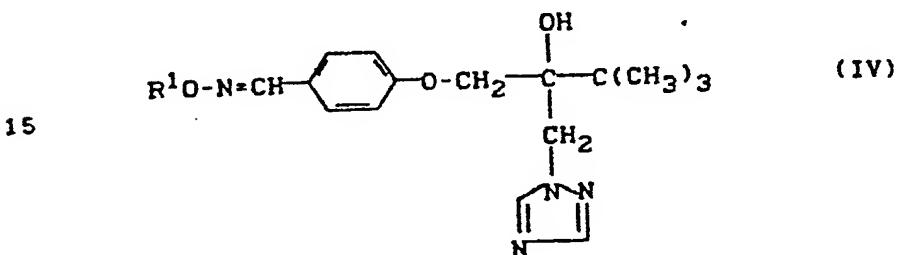
20 Die elektrochemische Oxidation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl in einer geteilten als auch in einer ungeteilten Zelle durchgeführt werden. Als Elektrolyt dient dabei eine Lösung aus dem jeweiligen substituierten Methylbenzol, Alkohol und Leitsalz sowie gegebenenfalls 25 schwer oxidierbarer Aminbase und zusätzlichem Verdünnungsmittel.

25 Die Zusammensetzung des Elektrolyten kann in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen verwendet man Elektrolyten, die zwischen 4 und 40 Gew.-% an substituiertem Methylbenzol der Formel (II), zwischen 50 und 30 95 Gew.-% an Alkohol der Formel (III), zwischen 0,5 und 10 Gew.-% an Leitsalz, zwischen 0 und 5 Gew.-% an schwer oxidierbarer Aminbase und zwischen 0 und 30 Gew.-% an zusätzlichem Verdünnungsmittel enthalten.

- 5 Als Anodenmaterialien können alle unter den Versuchsbedingungen beständigen Elektrodenmaterialien eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Anodenmaterialien sind Graphit, graphitgefüllte Kunststoffe, glasartiger Kohlenstoff, Edelmetalle wie Platin und Gold sowie edelmetallbeschichtete Titanelektroden. Als Kathoden werden
- 10 beispielsweise Graphit-, Eisen-, Stahl-, Blei- oder Edelmetallelektroden eingesetzt.
- 15 Die Stromdichten, der Umsatz und die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Stromdichten zwischen 1 und 20 A/dm<sup>2</sup>, bei Umsätzen zwischen 2 und 5 F/Mol an substituiertem Methylbenzol der Formel (II) und bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C.
- 20
- 25 Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man die Elektrolyseausträge destilliert. Überschüssiger Alkohol und gegebenenfalls noch vorhandenes substituiertes Methylbenzol sowie Aminbase und zusätzliche Verdünnungsmittel werden von den gewünschten Endprodukten der Formel (I) durch Destillation abgetrennt und können erneut zur Elektrolyse eingesetzt werden.
- 30 Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) lassen sich, falls erforderlich, durch fraktionierte Destillation von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen trennen. Das verwendete Leitsalz kann beispielsweise vor der Destillation abfiltriert und zur
- 35 Elektrolyse zurückgeführt werden.

Wie schon oben erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel (I) als Zwischenprodukte zur Synthese von 1-Hydroxyethyl-triazolyl-Derivaten, welche fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. EP-OS 0 110 048).

10 So lassen sich 1-Hydroxyethyl-triazolyl-Derivate der  
Formel

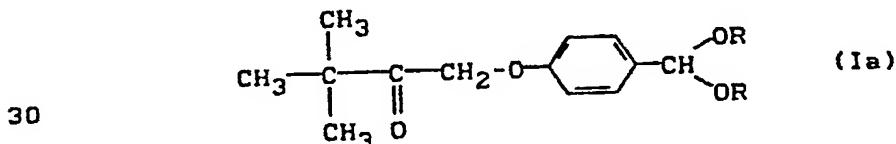


20 in welcher

$R^i$  für Alkyl steht,

herstellen, indem man

a) Benzaldehyd-dialkyl-acetale der Formel



in welcher

35 R die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Hydroxylamin-Derivaten der Formel

5

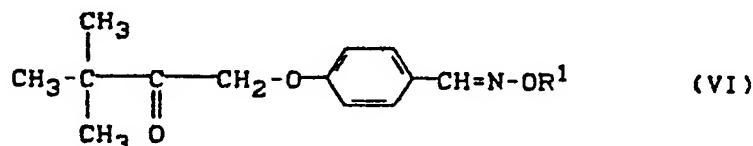


in welcher

10  $\text{R}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

oder mit deren Salzen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methanol oder Ethanol, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie z.B. Natriumacetat, bei Temperaturen zwischen 50 und 15 100°C umsetzt und die so erhaltenen Verbindungen der Formel

20



in welcher

25  $\text{R}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Trimethylsulfonium-methylsulfat der Formel

30



35

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Acetonitril, sowie in Gegenwart einer Base, wie z.B. Natriummethylat, bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C umsetzt und die dabei entstehenden Oxirane der Formel

5 

in welcher

<sup>10</sup> R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat.

### mit 1,2,4-Triazol der Formel

oder dessen Alkalimetall-Salzen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, wie z.B. Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, bei Temperaturen zwischen 60 und 150° C umsetzt,

25 oder

### b) Benzaldehyd-dialkyl-acetale der Formel

30  (Ib)

35

in welcher

5

R die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Hydroxylamin-Derivaten der Formel

10



(V)

in welcher

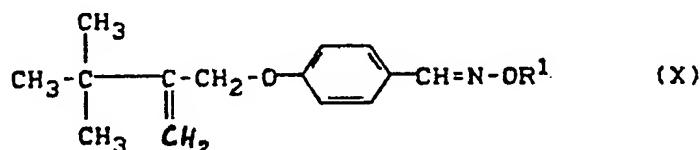
15

$\text{R}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

20

oder mit deren Salzen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methanol oder Ethanol, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie z.B. Natriumacetat, bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C umsetzt und die so erhaltenen Verbindungen der Formel

25



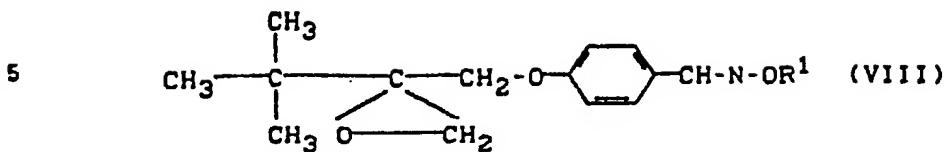
in welcher

30

$\text{R}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

35

mit Persäuren, wie z.B. Peressigsäure, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Eisessig, bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C epoxidiert und die dabei entstehenden Oxirane der Formel



in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

nach der unter (a) angegebenen Verfahrensweise weiter umgesetzt.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Benzaldehyd-dialkyl-acetale wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

20

25

30

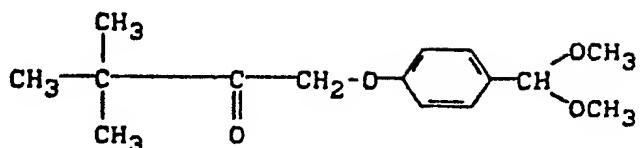
23

Herstellungsbeispiele

5

Beispiel 1

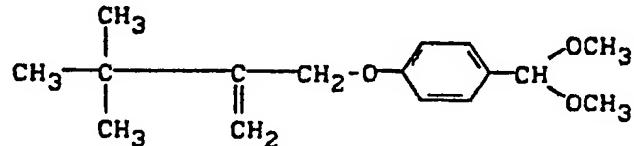
10



15 Eine Lösung von 20,6 g (0,1 Mol) tert.-Butyl-(4-methyl-phenoxy)-methyl-keton und 1 g Kaliumfluorid in 60 ml Methanol und 1 ml Collidin wird in einer ungeteilten Zelle an einer Graphit-Anode und einer Edelstahl-Kathode bei einer Stromdichte von 10 A/dm<sup>2</sup> und einer Temperatur zwischen 25°C und 35°C bis zum Verbrauch von 0,4 F  
20 elektrolysiert. Anschließend engt man den Elektrolyten im Wasserstrahlvakuum ein, saugt das enthaltene Salz ab und destilliert den Rückstand. Man gewinnt dabei in einer Vorfaktion 3,0 g tert.-Butyl-(4-methyl-phenoxy)-methyl-keton vom Siedepunkt 110-120°C/0,1 mbar zurück. Als Hauptfraktion erhält man 15,3 g (57 % der Theorie) an tert.-  
25 Butyl-[4-(dimethoxy-methyl)-phenoxy]-methyl-keton vom Siedepunkt 125-135°C/0,1 mbar.

Beispiel 2

30



35

Le A 24 313

5 Eine Lösung von 20,6 g (0,1 Mol) 2-tert.-Butyl-3-(4-methyl-phenoxy)-prop-1-en und 1 g Kaliumfluorid in 60 ml Methanol und 1 ml Collidin wird in einer ungeteilten Zelle an einer Graphit-Anode und einer Edelstahl-Kathode bei einer Stromdichte von 10 A/dm<sup>2</sup> und einer Temperatur zwischen 25°C und 35°C bis zum Verbrauch von 0,4 F  
10 elektrolysiert. Anschließend engt man den Elektrolyten im Wasserstrahlvakuum ein, saugt das enthaltene Salz ab und destilliert den Rückstand. Man gewinnt dabei in einer Vorfraktion 1,0 g tert.-Butyl-(4-methyl-phenoxy)-prop-1-en  
15 vom Siedepunkt 100 bis 110°C/0,1 mbar zurück. Als Hauptfraktion erhält man 18,7 g (71 % der Theorie) an 2-tert.-Butyl-3-[4-(dimethoxy-methyl)-phenoxy]-prop-1-en vom Siedepunkt 110 bis 115°C/0,1 mbar.

20

25

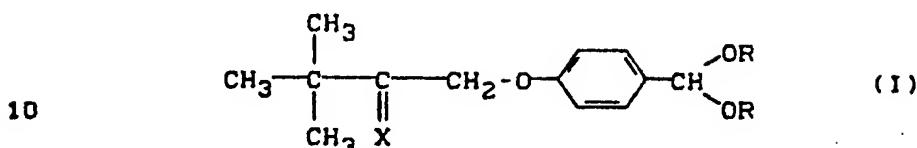
30

35

Patentansprüche

5

1. Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel



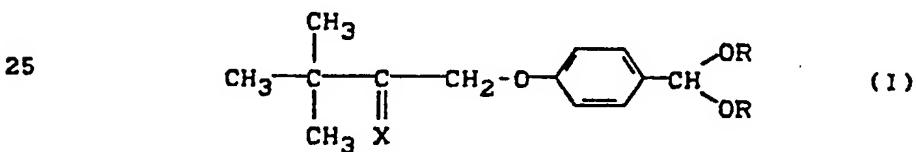
in welcher

15 R für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht  
und

X für ein Sauerstoffatom oder eine CH<sub>2</sub>-Gruppe  
steht.

20

2. Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyd-dialkyl-  
acetalen der Formel



in welcher

30

R für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht  
und

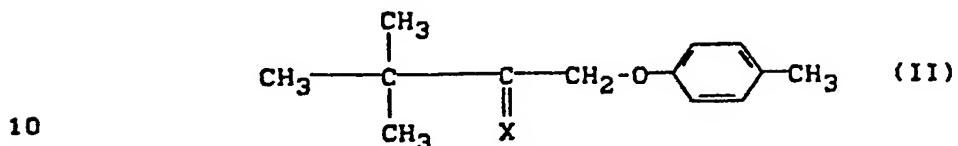
35

X für ein Sauerstoffatom oder eine CH<sub>2</sub>-Gruppe  
steht,

- 16 -

dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Methylbenzole der Formel

5



in welcher

15 X die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Alkohols der Formel

ROH (III)

20

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

25 und in Gegenwart eines Leitsalzes sowie gegebenenfalls in Gegenwart einer schwer oxidierbaren Aminbase und gegebenenfalls in Gegenwart eines zusätzlichen Verdünnungsmittels elektrochemisch oxidiert.

30 3. Verwendung von Benzaldehyd-dialkylacetalen der Formel (I) als Zwischenprodukte zur Synthese von 1-Hydroxyethyl-triazolyl-Derivaten mit fungizider Wirksamkeit.

35

Le A 24 313